

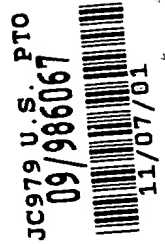
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Yasuyuki KUSUMOTO, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **November 7, 2001**

For: **NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**



**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

November 7, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2000-345491, filed November 13, 2000**

**Japanese Appln. No. 2000-345124, filed November 13, 2000**

In support of these claims, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of these applications be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,  
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI  
MCLELAND & NAUGHTON, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "William G. Kratz, Jr.".

William G. Kratz, Jr.  
Reg. No. 22,631

Atty. Docket No.: 011454  
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 659-2930  
Fax: (202) 887-0357  
WGK/ll

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年11月13日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-345491

出 願 人  
Applicant(s):

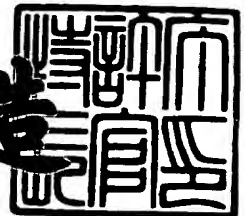
三洋電機株式会社

Handwritten signature

2001年 9月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3086052

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001170

【提出日】 平成12年11月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 樟本 靖幸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 藤本 正久

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 藤谷 伸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 三宅 雅秀

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

    【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

    【識別番号】 100087572

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極に、少なくともフェライトを含む正極材料を用いると共に、負極の負極材料にリチウム合金を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した非水電解質二次電池において、上記のフェライトが  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】 正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極に、少なくとも  $\text{FeS}_2$  を含む正極材料を用いると共に、負極の負極材料にリチウム合金を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載した非水電解質二次電池において、上記の負極における負極材料が  $\text{Li-Si}$  合金であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、その正極に用いる正極材料を改善して、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の 1 つとして、有機溶媒を用いた非水電解質を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにした非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0003】

そして、このような非水電解質二次電池においては、一般に、正極における正

極材料に  $\text{LiCoO}_2$  等のリチウムの吸蔵、放出が可能なりチウム-遷移金属複合酸化物が使用されており、また負極における負極材料に黒鉛等の炭素材料が広く使用されていた。

## 【0004】

ここで、このような非水電解質二次電池において、負極材料として用いられる黒鉛の比容量は約  $370 \text{ Ah/kg}$  であるのに対して、正極材料として用いられる  $\text{LiCoO}_2$  の場合、 $\text{LiCoO}_2$  中における  $\text{Li}$  が十分に放出されず、比容量は  $150 \text{ Ah/kg}$  程度になっており、このような非水電解質二次電池におけるエネルギー密度は  $150 \text{ Wh/kg}$  程度であった。

## 【0005】

しかし、近年においては、このような非水電解質二次電池が携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電源として広く使用されるようになり、非水電解質二次電池におけるエネルギー密度をさらに高めて、高い電池容量を得られるようにすることが要望されている。

## 【0006】

また、従来においても、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{FeS}_2$  を正極材料として用いることが検討されているが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{FeS}_2$  は一次電池や高温電池用の正極材料等として用いられているだけであり、有機溶媒を用いた非水電解質を使用した非水電解質二次電池において有効に利用されていなかった。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極に用いる正極材料の比容量を向上させて、エネルギー密度を高め、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

この発明における第1の非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電

解質二次電池において、上記の正極に、少なくともフェライトを含む正極材料を用いると共に、負極の負極材料にリチウム合金を用いるようにしたのである。

## 【 0 0 0 9 】

また、この発明における第2の非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極に、少なくとも  $\text{FeS}_2$  を含む正極材料を用いると共に、負極の負極材料にリチウム合金を用いるようにしたのである。

## 【 0 0 1 0 】

そして、この発明における第1及び第2の非水電解質二次電池においては、先ず放電を行って、負極に用いたリチウム合金からなる負極材料に含まれているリチウムを、正極に用いたフェライトや  $\text{FeS}_2$  からなる正極材料に挿入させ、その後、この正極と負極との間でリチウムイオンを移動させて充放電を行うようになっている。

## 【 0 0 1 1 】

ここで、上記のように先ず放電を行って、負極材料に用いたリチウム合金に含まれているリチウムを、正極材料に用いたフェライトや  $\text{FeS}_2$  に挿入させるようにすると、多くの量のリチウムを充放電に関与させることができるようになり、正極材料における比容量が高くなってエネルギー密度が向上し、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようになる。

## 【 0 0 1 2 】

ここで、上記の第1の非水電解質二次電池において、正極材料に用いるフェライトとしては、例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ 等を用いることができ、特に、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ を用いた場合には、先の放電によって、負極材料に用いたリチウム合金に含まれているリチウムを挿入させた後においても、正極からリチウムが適切に放出されて、正極材料における比容量が非常に高くなり、エネルギー密度が著しく向上して、電池容量の高い非水電解質二次電池が得られるようになる。

## 【 0 0 1 3 】

また、この発明における第 1 及び第 2 の非水電解質二次電池において、負極に用いる負極材料のリチウム合金としては、各種のリチウム合金を用いることができるが、特に、比容量の高い  $\text{Li-Si}$  合金を用いることが好ましい。

【0014】

また、この発明における第 1 及び第 2 の非水電解質二次電池において、上記の有機溶媒を用いた非水電解質としては、従来より一般に使用されているものを用いることができる。

【0015】

そして、その有機溶媒としては、非水電解液において従来より一般に使用されている公知の有機溶媒を使用することができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル等を 1 種又は複数混合させたものを用いることができる。

【0016】

また、この非水電解質において、上記の有機溶媒に溶解させる溶質としても公知のものを使用することができ、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ，ヘキサフルオロリン酸リチウム  $\text{LiPF}_6$ ，過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$ ，テトラフルオロホウ酸リチウム  $\text{LiBF}_4$ ，トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等のリチウム化合物を用いることができる。

【0017】

さらに、この発明における非水電解質二次電池においては、正極と負極とを分離させるセパレータ等についても従来より一般に使用されている公知のものを用いることができる。

【0018】

【実施例】

以下、この発明の非水電解質二次電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池の場合、正極材料における



比容量が大きくなってエネルギー密度が向上し、高い電池容量が得られるようになることを、実験に基づいて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

## 【 0 0 1 9 】

(実施例 A 1 ～ A 6)

実施例 A 1 ～ A 6 においては、下記のようにして作製した各正極と、非水電解液とを用いるようにした。

## 【 0 0 2 0 】

[正極の作製]

正極を作製するにあたり、実施例 A 1 においては、正極材料に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を用い、この  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 4 0 重量部、導電剤であるアセチレンブラックが 4 0 重量部、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンが 2 0 重量部の割合になるように混合した後、これを直径が 1 6 mm、厚みが 0. 1 mm の円板状に加圧成形し、これを 1 1 0 °C で真空乾燥させて正極を作製した。

## 【 0 0 2 1 】

また、実施例 A 2 ～ A 6 においては、上記の実施例 A 1 の場合と使用する正極材料の種類を変更し、実施例 A 2 においては正極材料に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を、実施例 A 3 においては正極材料に  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  を、実施例 A 4 においては正極材料に  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  を、実施例 A 5 においては正極材料に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を、実施例 A 6 においては正極材料に  $\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$  を用い、それ以外は、上記の実施例 A 1 の場合と同様にして各正極を作製した。

## 【 0 0 2 2 】

[非水電解液の作製]

非水電解液を作製するにあたっては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol / kg の割合で溶解させて非水電解液を作製した。

## 【 0 0 2 3 】

そして、図 1 に示すように、試験セル 1 0 内に、上記のようにして作製した非

水電解液 1 4 を収容させると共に、上記のようにして作製した各正極を作用極 1 1 に用い、負極になる対極 1 2 と、参照極 1 3 とにそれぞれ金属リチウムを用いるようにした。

## 【 0 0 2 4 】

そして、上記の試験セル 1 0 において、実施例 A 1 ～ A 6 における各正極をそれぞれ作用極 1 1 に用い、先ず、放電電流 2 m A で参照極 1 3 に対する作用極 1 1 の電位が 0 . 5 V になるまで放電を行った後、充電電流 2 m A で参照極 1 3 に対する作用極 1 1 の電位が 4 . 0 V になるまで充電を行い、これを 1 サイクルとして、その後も同様にして放電と充電とを繰り返して行い、1 0 サイクルの放電と充電とを行った。

## 【 0 0 2 5 】

ここで、正極材料に  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 A 1 の正極を使用した場合について、図 2 (A) に、第 1 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す充電曲線を実線で示した。また、図 2 (B) に、第 2 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す放電曲線を破線で、第 2 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

## 【 0 0 2 6 】

また、正極材料に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いた実施例 A 2 の正極を使用した場合について、図 3 (A) に、第 1 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す充電曲線を実線で示した。また、図 3 (B) に、第 2 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す放電曲線を破線で、第 2 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 (A h / k g) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

## 【 0 0 2 7 】

また、正極材料に  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 A 3 の正極を使用した場合について、図 4 (A) に、第 1 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 (A

h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示した。また、図 4 ( B ) に、第 2 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 2 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

## 【 0 0 2 8 】

また、正極材料に  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 A 4 の正極を使用した場合について、図 5 ( A ) に、第 1 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示した。また、図 5 ( B ) に、第 2 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 2 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

## 【 0 0 2 9 】

また、正極材料に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 A 5 の正極を使用した場合について、図 6 ( A ) に、第 1 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示し、また図 6 ( B ) に、第 2 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 2 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

## 【 0 0 3 0 】

また、正極材料に  $\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$  を用いた実施例 A 6 の正極を使用した場合について、図 7 ( A ) に、第 1 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示し、また図 7 ( B ) に、第 2 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 2 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( A h / k g ) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

## 【 0 0 3 1 】

また、上記のように実施例 A 1 ～ A 6 における各正極を用いて放電と充電とを行った場合において、1 サイクル目及び 1 0 サイクル目の放電時における各正極材料の比容量 (A h / k g) を求めると共に、1 0 サイクル目における放電容量に対する充電容量の比率、すなわち放充電効率 (%) を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

## 【 0 0 3 2 】

【表 1】

	正極材料	比容量 (A h / k g)		10 サイクル目の放充電効率 (%)
		1 サイクル	10 サイクル	
実施例 A 1	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	1 5 3 1	1 2 5	9 4
実施例 A 2	$\text{Fe}_3 \text{O}_4$	1 0 1 3	2 7 2	9 8
実施例 A 3	$\text{MnFe}_2 \text{O}_4$	7 7 7	1 5 4	1 0 0
実施例 A 4	$\text{NiFe}_2 \text{O}_4$	1 3 7 0	3 8 4	9 8
実施例 A 5	$\text{CoFe}_2 \text{O}_4$	1 3 7 9	4 7 8	9 9
実施例 A 6	$\text{K}_{1.4} \text{Fe}_{11} \text{O}_{17}$	1 3 0 0	3 4 2	9 8

## 【 0 0 3 3 】

これらの結果から明らかなように、正極材料にフェライトである  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  ,  $\text{Fe}_3 \text{O}_4$  ,  $\text{MnFe}_2 \text{O}_4$  ,  $\text{NiFe}_2 \text{O}_4$  ,  $\text{CoFe}_2 \text{O}_4$  ,  $\text{K}_{1.4} \text{Fe}_{11} \text{O}_{17}$  を用いた場合、1 サイクル目の放電時における各正極材料の比容量が、正極材料として従来使用されている比容量が 1 5 0 A h / k g 程度の  $\text{LiCoO}_2$  に比べて非常に高くなっており、また正極材料に  $\text{Fe}_3 \text{O}_4$  ,  $\text{NiFe}_2 \text{O}_4$  ,  $\text{CoFe}_2 \text{O}_4$  ,  $\text{K}_{1.4} \text{Fe}_{11} \text{O}_{17}$  を用いた実施例 A 2 , A 4 , A 5 , A 6 のものにおいては、1 0 サイクル目の放電時における各正極材料の比容量も従来の  $\text{LiCoO}_2$  に比べて高くなっており、特に、正極材料に  $\text{CoFe}_2 \text{O}_4$  を用いた実

施例 A 5 のものにおいて、比容量が高くなっていた。

【 0 0 3 4 】

また、実施例 A 1 ～ A 6 の各正極においては、10 サイクル目における放充電効率 (%) が 100 % に近い値になっており、安定した充放電が行えるようになっていた。

【 0 0 3 5 】

次に、上記のように正極材料に  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ,  $\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$  を用いると共に、負極材料に特願 2 0 0 0 - 3 2 1 2 0 0 号や特願 2 0 0 0 - 3 2 1 2 0 1 号に示す比容量が 3 0 0 0 A h / k g になった L i - S i 合金を用いた実施例 A 1 ～ A 6 の各非水電解質二次電池と、正極材料に比容量が 1 5 0 A h / k g になった L i C o O <sub>2</sub> を用いると共に、負極材料に比容量が 3 7 0 A h / k g になった黒鉛を用いた比較例の非水電解質二次電池において、電池電圧を求めると共に、1 サイクル目の放電時における容量密度 (A h / k g) を下記の式 (1) により求め、さらにエネルギー密度 (W h / k g) を下記の式 (2) によって求め、これらの結果を下記の表 2 に示した。

【 0 0 3 6 】

容量密度 = (正極材料の比容量 × 負極材料の比容量) / (正極材料の比容量 + 負極材料の比容量) … (1)

【 0 0 3 7 】

エネルギー密度 = 容量密度 × 電池電圧 … (2)

【 0 0 3 8 】

【表 2】

	正極材料	負極材料		容量密度 (Ah/kg)	エネルギー密度 (Wh/kg)
		種類	比容量 (Ah/kg)		
実施例 A 1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Li-Si	3 0 0 0	1 0 1 4	7 7 0
実施例 A 2	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Li-Si	3 0 0 0	7 5 7	4 5 4
実施例 A 3	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Li-Si	3 0 0 0	6 1 7	4 3 2
実施例 A 4	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Li-Si	3 0 0 0	9 4 1	5 6 4
実施例 A 5	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Li-Si	3 0 0 0	9 4 5	5 6 7
実施例 A 6	$\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$	Li-Si	3 0 0 0	9 0 7	5 4 4
比較例	$\text{LiCoO}_2$	黒鉛	3 7 0	1 0 7	3 8 4

## 【0 0 3 9】

この結果から明らかなように、実施例 A 1 ～ A 6 の各非水電解質二次電池は、比較例の非水電解質二次電池に比べて電池電圧が低くなっていたが、容量密度及びエネルギー密度が大きく向上していた。

## 【0 0 4 0】

(実施例 B 1)

実施例 B 1 においては、下記のようにして作製した正極と、非水電解液とを用いるようにした。

## 【0 0 4 1】

[正極の作製]

正極を作製するにあたり、正極材料に  $\text{FeS}_2$  を用い、この  $\text{FeS}_2$  が 9 5 重量部、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンが 5 重量部の割合になるように混合した後、これを直径が 1 0 . 3 mm、重量が 5 0 mg の円板状に 1 5 0 kg

$\text{cm}^2$  の圧力で成形し、これを  $50^\circ\text{C}$  で真空乾燥させて正極を作製した。

【0042】

〔非水電解液の作製〕

非水電解液を作製するにあたっては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{mol/kg}$  の割合で溶解させて非水電解液を作製した。

【0043】

ここで、前記の実施例 A 1 ~ A 6 の場合と同様に、図 1 に示すように、試験セル 10 内に、上記のようにして作製した非水電解液 14 を収容させると共に、上記の正極を作用極 11 に用い、負極になる対極 12 と、参照極 13 とにそれぞれ金属リチウムを用いるようにした。

【0044】

そして、この試験セル 10 において、先ず、放電電流  $0.5\text{mA}$  で参照極 13 に対する作用極 11 の電位が  $1.0\text{V}$  になるまで放電を行った後、充電電流  $0.5\text{mA}$  で参照極 13 に対する作用極 11 の電位が  $2.5\text{V}$  になるまで充電を行った。

【0045】

ここで、正極材料に  $\text{FeS}_2$  を用いた実施例 B 1 の正極を使用した場合について、図 8 に、第 1 回目の放電時における電圧と正極材料の比容量 ( $\text{Ah/kg}$ ) との関係を示す放電曲線を破線で、第 1 回目の充電時における電圧と正極材料の比容量 ( $\text{Ah/kg}$ ) との関係を示す充電曲線を実線で示した。

【0046】

この結果から明らかなように、正極材料に  $\text{FeS}_2$  を用いた実施例 B 1 の正極を使用した場合、約  $1.5\text{V}$  になったフラットな放電電位が得られると共に、1 サイクル目の放電時における正極材料の比容量が  $524\text{Ah/kg}$  であり、正極材料として従来使用されている比容量が  $150\text{Ah/kg}$  程度の  $\text{LiCoO}_2$  に比べて、比容量が非常に高くなっていた。

【0047】

また、正極材料に  $\text{FeS}_2$  を用いると共に、負極材料に特願 2000-321

200号や特願2000-321201号に示す比容量が3000Ah/kgになったLi-Si合金を用いた実施例B1の非水電解質二次電池について、上記の実施例A1～A6の場合と同様にして、電池電圧と、1サイクル目の放電時における容量密度(Ah/kg)及びエネルギー密度(Wh/kg)を求め、その結果を下記の表3に示した。

【0048】

【表3】

	正極材料		負極材料		容量密度 (Ah/kg)	エネルギー密度 (Wh/kg)
	種類	比容量 (Ah/kg)	種類	比容量 (Ah/kg)		
実施例B1	FeS <sub>2</sub>	524	Li-Si	3000	515	670
比較例	LiCoO <sub>2</sub>	150	黒鉛	370	107	384

【0049】

この結果から明らかなように、実施例B1の非水電解質二次電池も、比較例の非水電解質二次電池に比べて電池電圧が低くなっていたが、容量密度及びエネルギー密度が大きく向上していた。

【0050】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明における第1及び第2の非水電解質二次電池においては、正極における正極材料にフェライト又はFeS<sub>2</sub>を用いると共に、負極における負極材料にリチウム合金を用い、先ず放電を行って、負極材料に用いたリチウム合金に含まれているリチウムを正極材料に用いたフェライト又はFeS<sub>2</sub>に挿入させ、その後、この正極と負極との間でリチウムイオンを移動させて充放電を行うようにしたため、多くの量のリチウムを充放電に関与させることが



できるようになり、正極材料における比容量が高くなって、エネルギー密度が向上し、高い電池容量をもつ非水電解質二次電池が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施例において使用した試験セルの概略説明図である。

【図 2】

正極材料に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を用いた実施例 A 1 の試験セルにおいて、1 サイクル目と 2 サイクル目とにおける放電及び充電の特性を示した図である。

【図 3】

正極材料に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いた実施例 A 2 の試験セルにおいて、1 サイクル目と 2 サイクル目とにおける放電及び充電の特性を示した図である。

【図 4】

正極材料に  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 A 3 の試験セルにおいて、1 サイクル目と 2 サイクル目とにおける放電及び充電の特性を示した図である。

【図 5】

正極材料に  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 A 4 の試験セルにおいて、1 サイクル目と 2 サイクル目とにおける放電及び充電の特性を示した図である。

【図 6】

正極材料に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を用いた実施例 A 5 の試験セルにおいて、1 サイクル目と 2 サイクル目とにおける放電及び充電の特性を示した図である。

【図 7】

正極材料に  $\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$  を用いた実施例 A 6 の試験セルにおいて、1 サイクル目と 2 サイクル目とにおける放電及び充電の特性を示した図である。

【図 8】

正極材料に  $\text{FeS}_2$  を用いた実施例 B 1 の試験セルにおいて、1 サイクル目における放電及び充電の特性を示した図である。

【符号の説明】

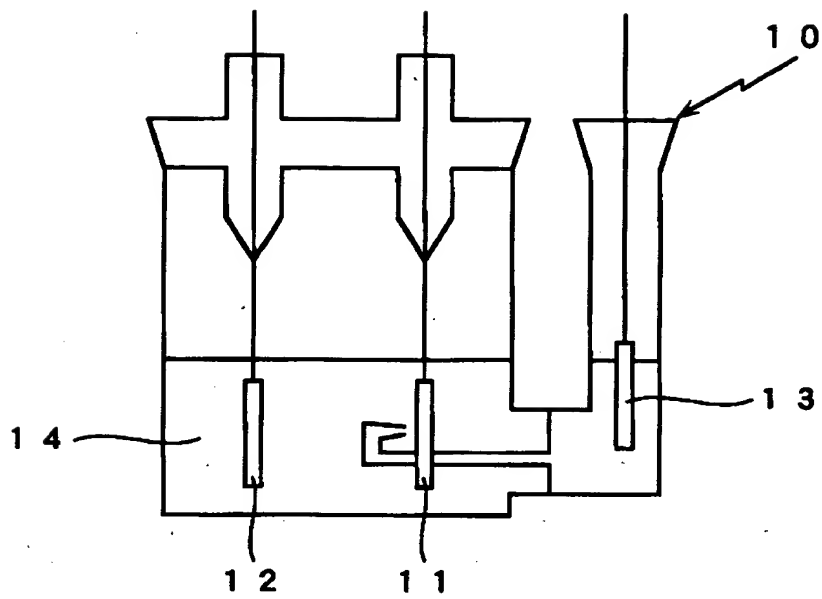
1 0 試験セル

1 1 作用極（正極）

- 1 2 対極（負極）
- 1 3 参照極
- 1 4 非水電解液（非水電解質）

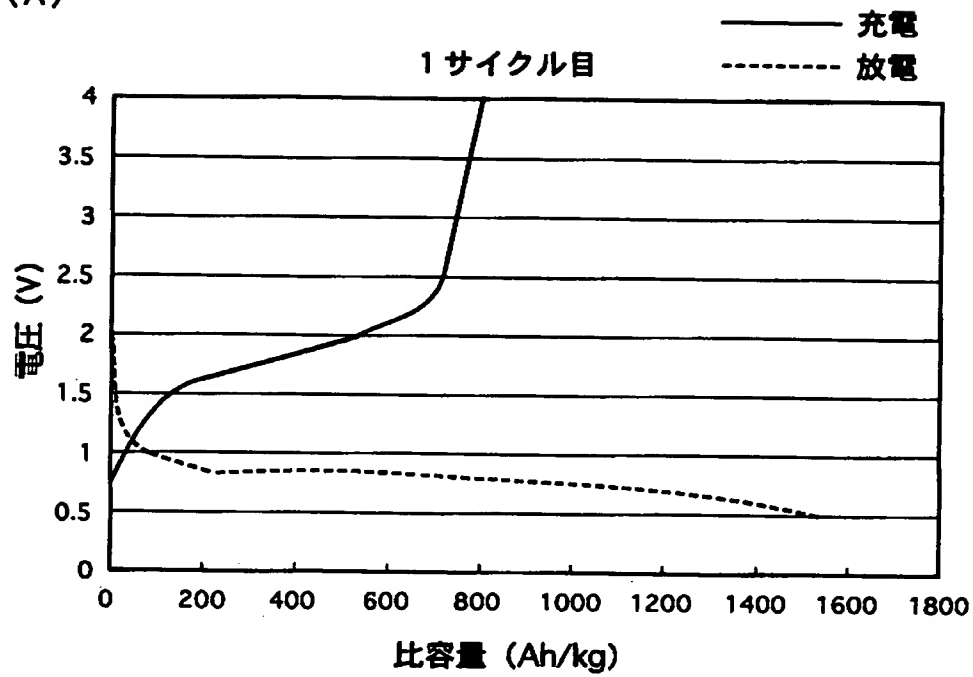
【書類名】 図面

【図 1】

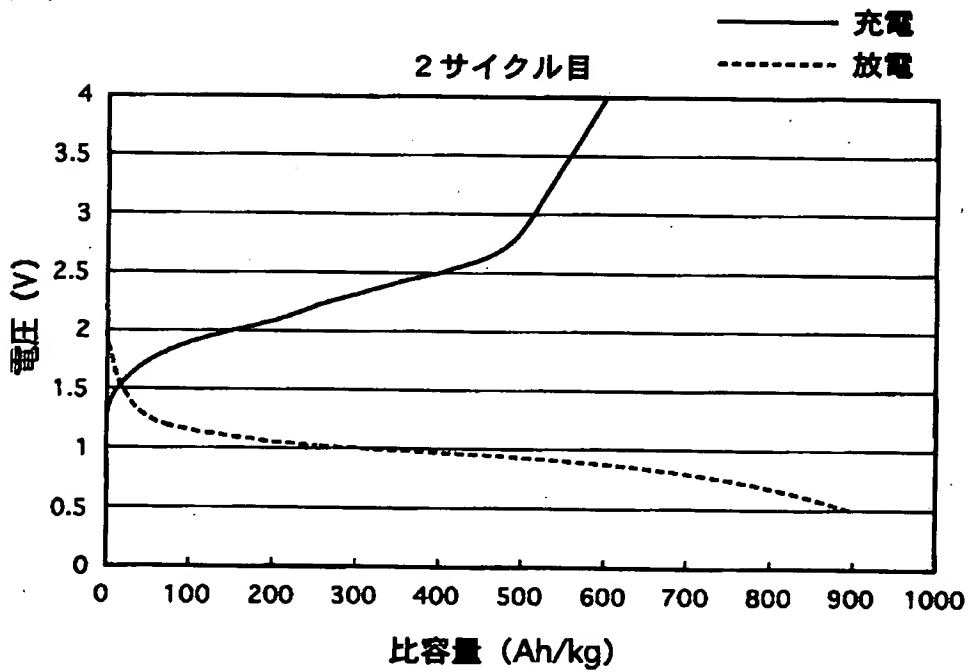


【図 2】

(A)

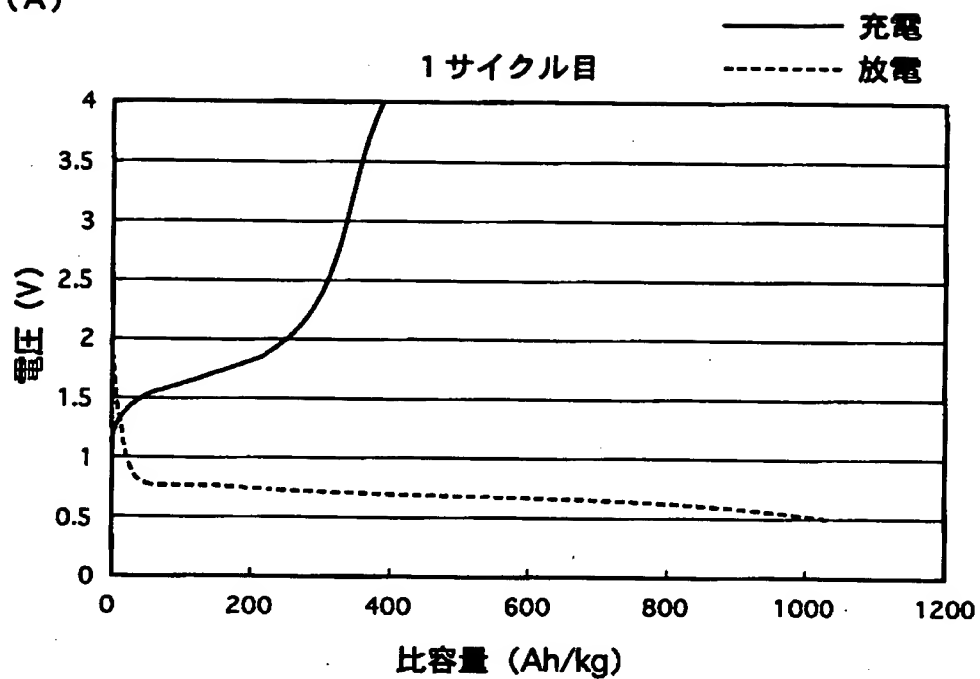


(B)

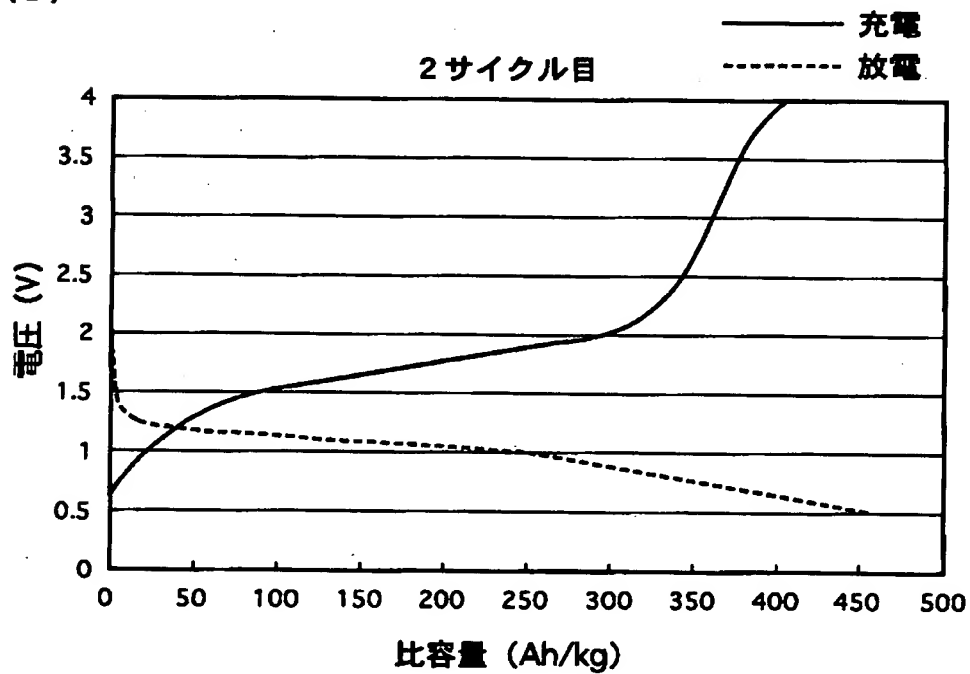


【図 3】

(A)

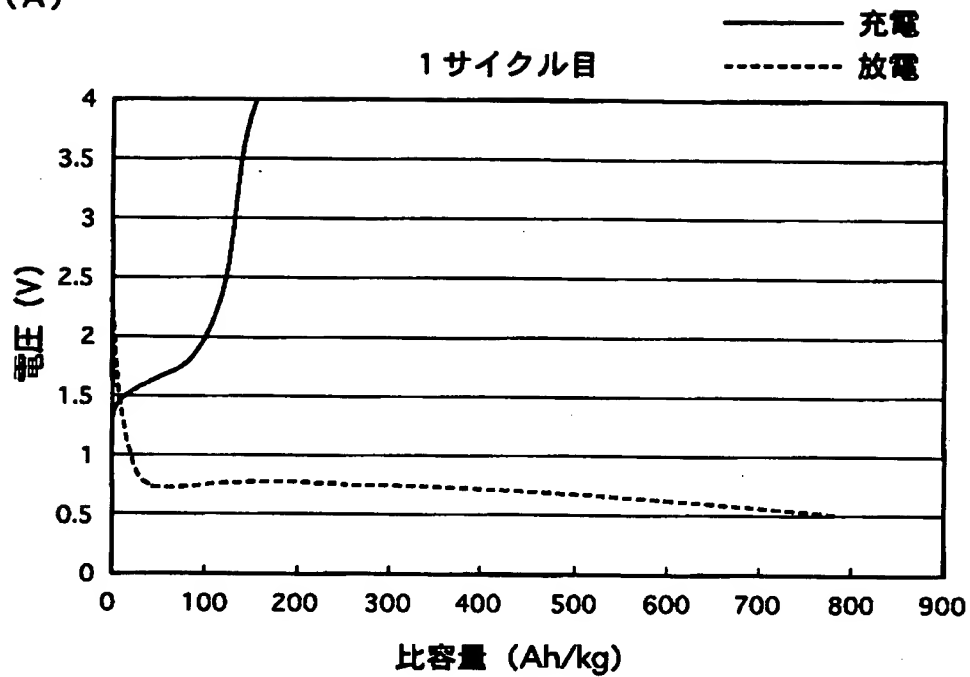


(B)

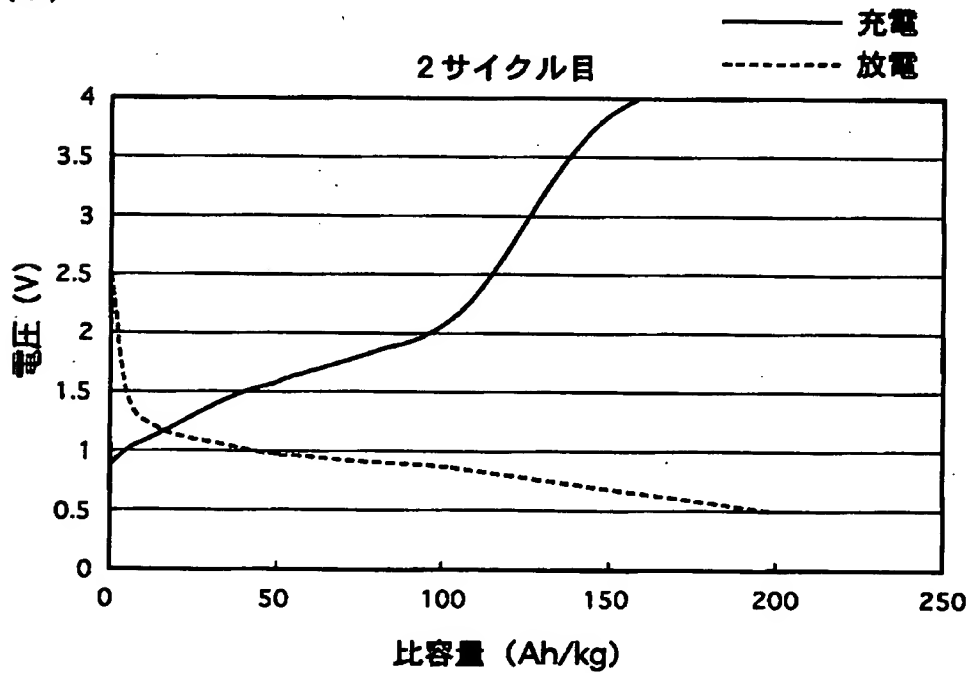


【図 4】

(A)

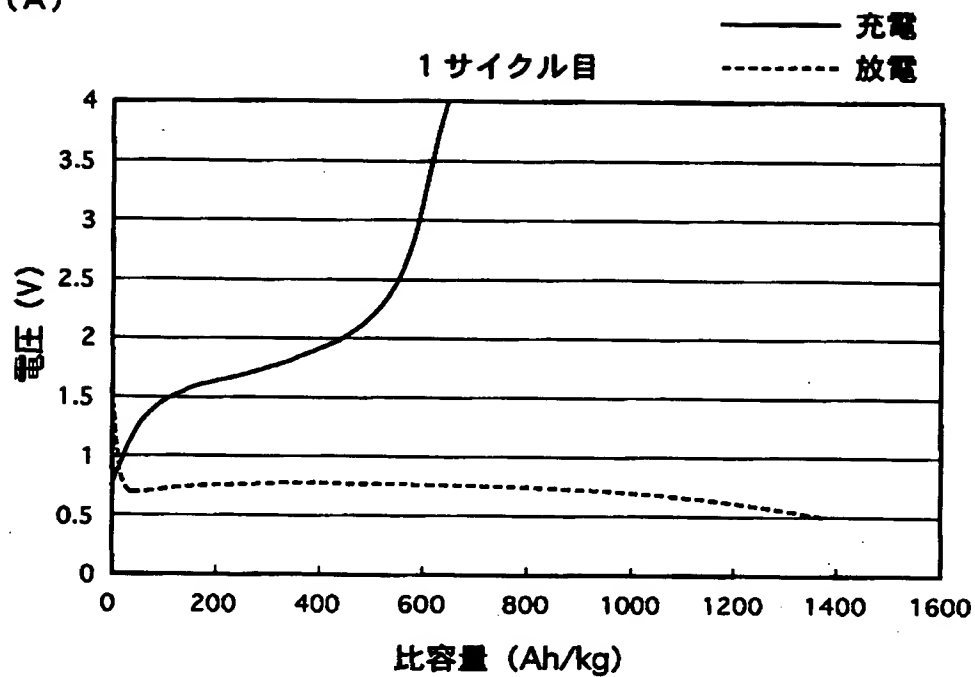


(B)

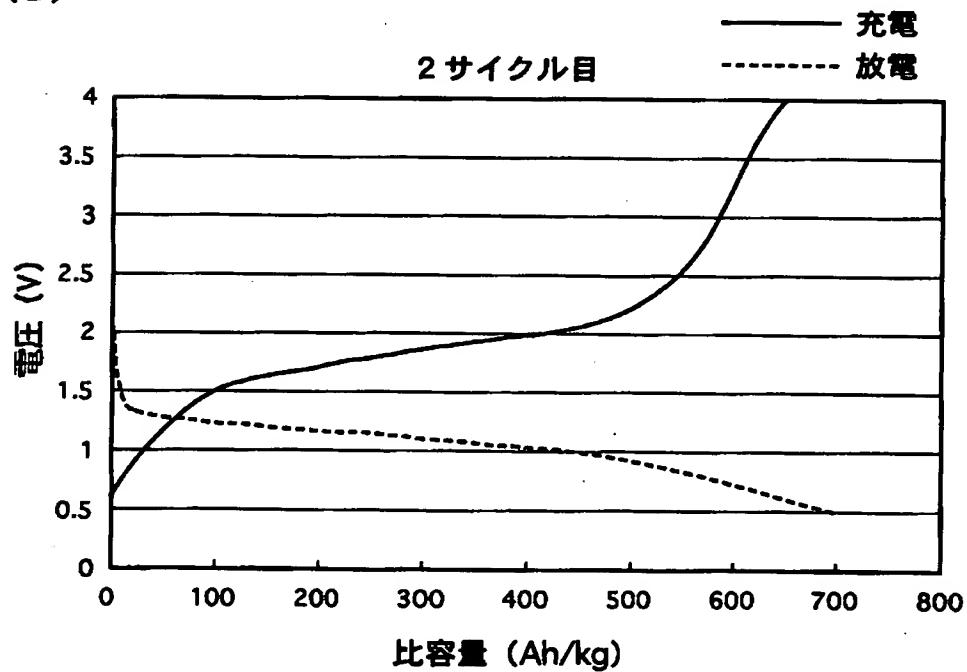


【図 5】

(A)

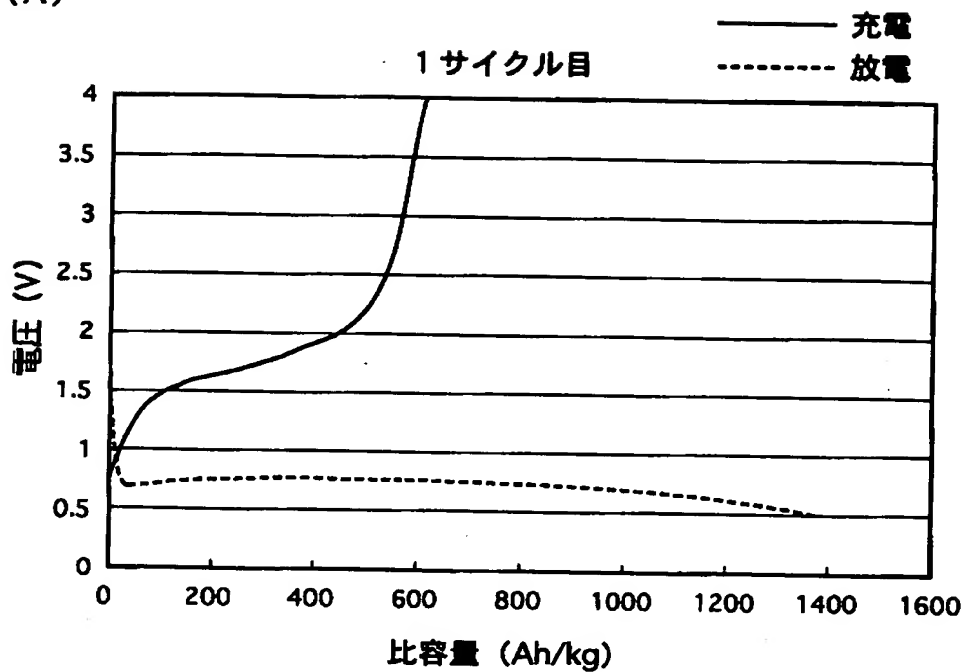


(B)

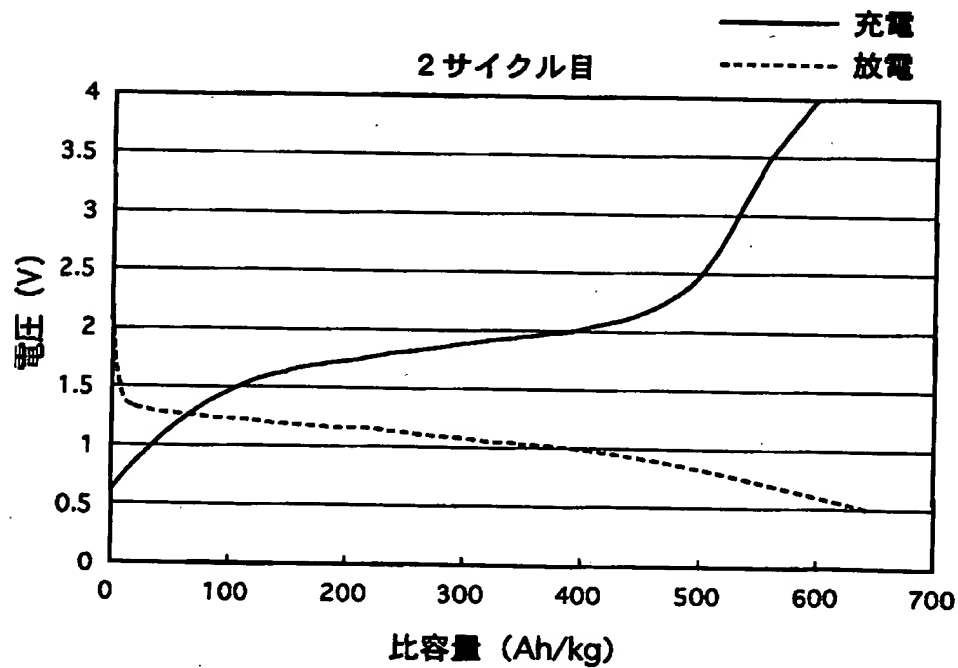


【図 6】

(A)



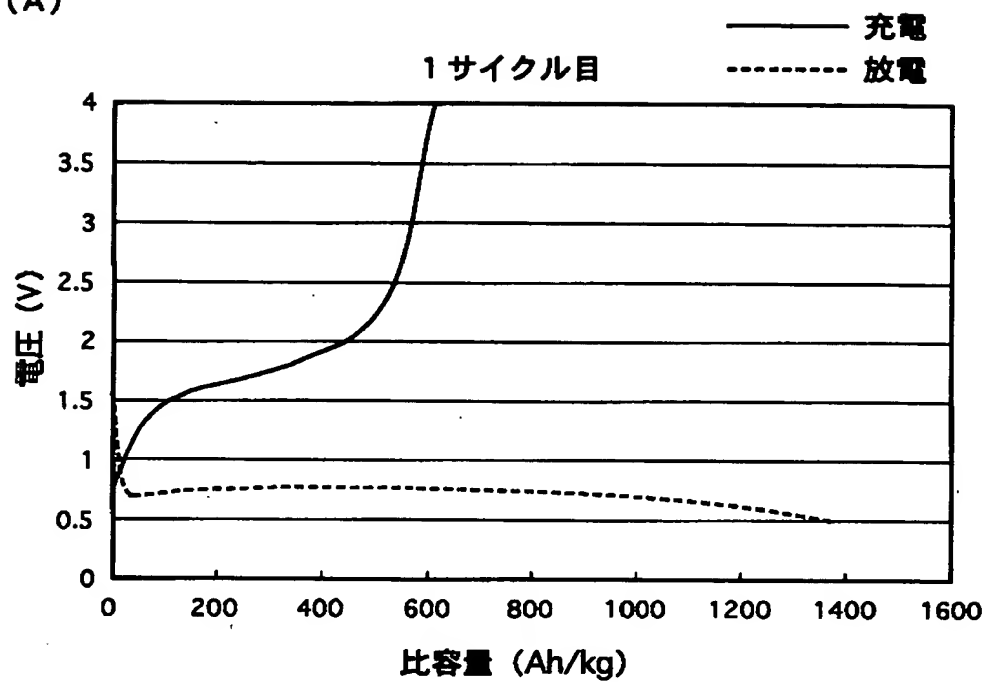
(B)



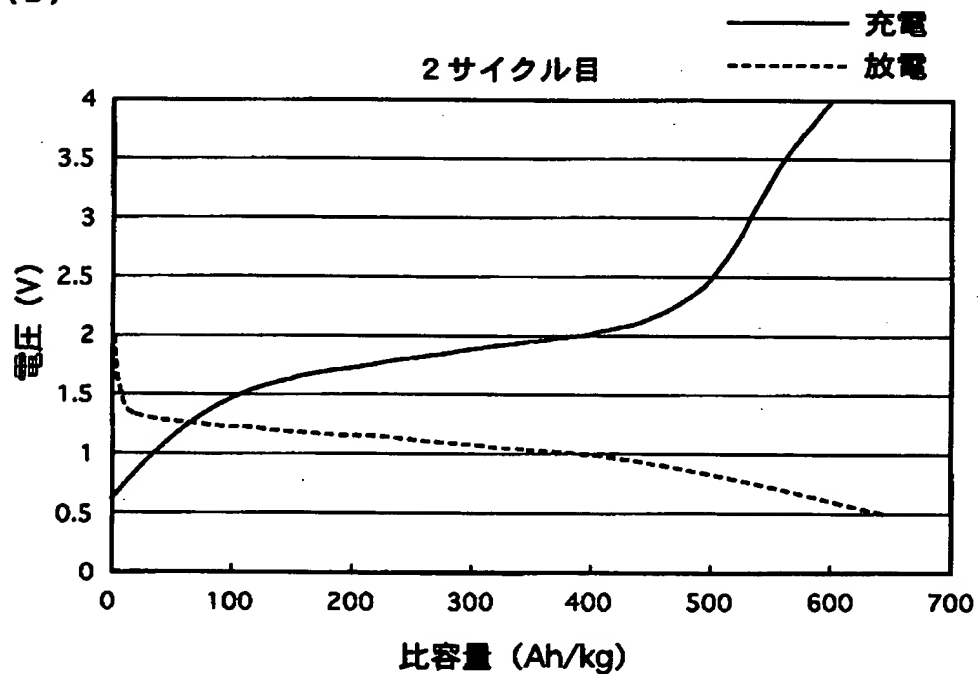


【図 7】

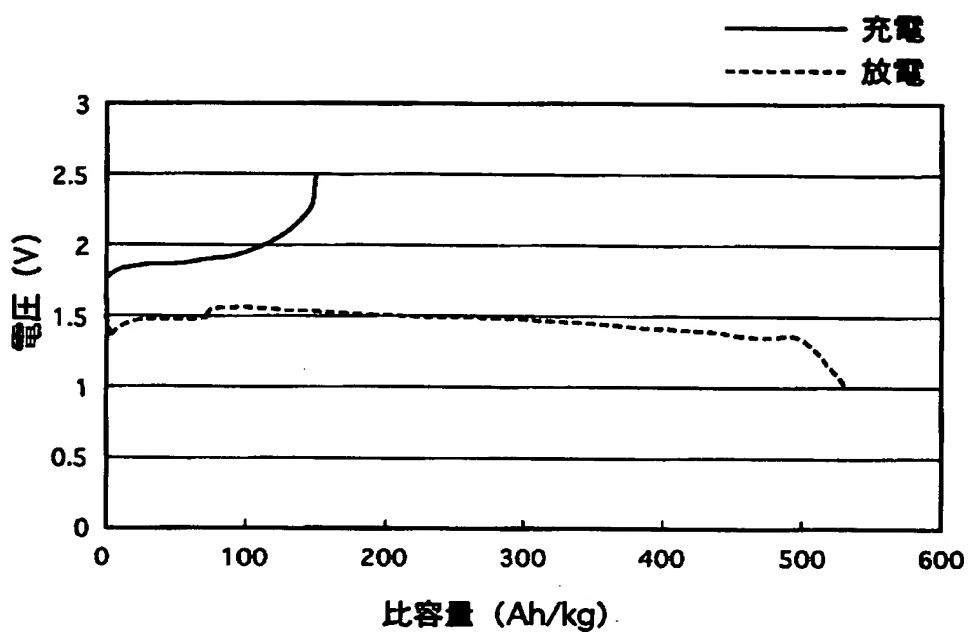
(A)



(B)



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極と、負極と、有機溶媒を用いた非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極における正極材料の比容量を高めて、エネルギー密度を向上させ、高い電池容量をもつ非水電解質二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極 1 1 と、負極 1 2 と、有機溶媒を用いた非水電解質 1 4 とを備えた非水電解質二次電池において、正極に少なくともフェライトを含む正極材料又は  $\text{FeS}_2$  を含む正極材料を用いると共に、負極の負極材料にリチウム合金を用いた。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社